



TITLE:

# ハルデンギャップ系磁性体の核磁気緩和 : 端スピンの効果

AUTHOR(S):

佐藤, 修一; 後藤, 喬雄

---

CITATION:

佐藤, 修一 ...[et al]. ハルデンギャップ系磁性体の核磁気緩和 : 端スピンの効果. 物性研究 1997, 69(2): 246-253

ISSUE DATE:

1997-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96172>

RIGHT:

# ハルデンギャップ系磁性体の核磁気緩和 —端スピンの効果—

佐藤 修一\*、後藤 喬雄

京都大学大学院 人間・環境学研究科

(1997 年 5 月 21 日受理)

## 1 序論

マクロな系に現れる量子多体効果の1つとしてこの十年ほどの間、整数スピン、特に  $S=1$  を持つ1次元ハイゼンベルグ型反強磁性体 (Heisenberg Antiferromagnetic Linear Chain (HALC)) における基底状態及び基底状態と励起状態の間の有限のエネルギーギャップ (ハルデンギャップ) [1] の問題に多大の関心が持たれ、理論的にも実験的にも精力的に研究が進められてきた。この系の基底状態はいわゆる Valence-Bond-Solid 状態 (VBS-State) でよく記述される [2]。このモデルによれば、磁性を担う各サイトの  $S=1$  スピンは2つの  $S=1/2$  スピンから構成されるが、隣り合うサイトの  $S=1/2$  のスピン同志が基底1重項対 (singlet pair) を形成することで系全体にわたって非磁性的な状態が実現される。従って有限な1次元鎖では、鎖の両端に singlet pair の形成に関与できない  $S=1/2$  の端スピンの自由度が1つずつ現れることになる。言い換えると、この端スピンの現れることが VBS-State の実現に対する証拠であると考えてもよい。

ハルデンギャップを持つ最も典型的な現実の系として、 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$  (略称 NENP) という1次元性に極めて優れた Ni-塩化合物がある。b-軸が1次元鎖の方向である。これまでに、中性子散乱、帯磁率や磁化、ESR や NMR といった様々な実験的研究が行われている [3]。主な磁気的性質は表1に示す通りである。有限鎖の端に現れる  $S=1/2$  のスピン自由度については、 $\text{Cu}^{2+}$  や  $\text{Zn}^{2+}$  をドーブした NENP における ESR の実験によってその存在が明らかにされた [4][5]。また純粋な単結晶についても、格子欠陥によって切断された有限鎖の端スピンの起因する ESR 信号が観測されている [6]。

本論文では、格子欠陥、またはドーブされた非磁性イオン  $\text{Zn}^{2+}$  によって生じた、端スピンを持つ単結晶の NENP におけるプロトンの核磁気緩和時間の、特に低温における特異な温度依存性について述べる。これが端スピンの起因するものであるとした解析を行い、さらにこの結果に基づいて、端スピンの動的挙動についての定性的、定量的議論を行う。

---

\*現在の所属：国立天文台博士課程

表 1: NENP の磁気パラメータ

交換相互作用定数	臨界磁場	ギャップエネルギー
$J$ [K]	$H_c$ [T]	$E_g$ [K]
50	9.1	30 (//b-axis)
-	13.1	14 ( $\perp$ b-axis)

核磁気緩和時間の測定はコヒーレントパルス法 NMR のスピンエコー法を用いて行われた。測定されたのは、完全に飽和された（スピン温度が無限大）直後  $t=0$  からの平均核磁化  $M(t)$  の熱平衡値  $M_0$  への回復  $m(t)=1-M(t)/M_0$  である。尚、ここで取り上げる実験結果は外部磁場を 1 次元鎖の方向（b-軸）に垂直にかけて得られたものである。

## 2 実験結果

図 1 は 5% の格子欠陥を持つ NENP について、測定周波数 12MHz での  $m(t)$  を時間  $t$  に対してプロットした結果である。明らかに  $m(t)$  は温度によってその時間的振る舞いが異なる。

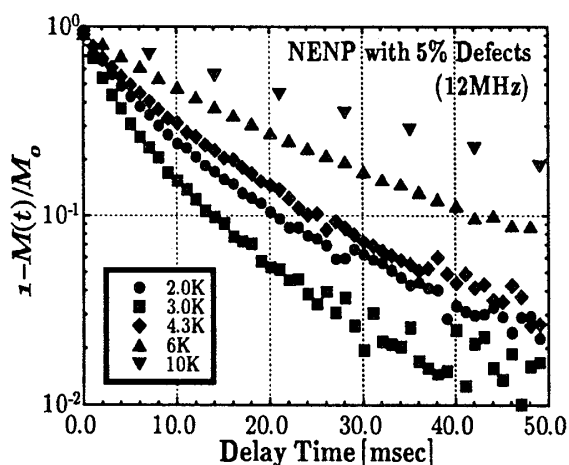


図 1: NENP (5%格子欠陥) の核磁化の回復  
8[K] 以上では全体に直線になることから  $m(t)$  は指数函数的な時間依存性を示すことがわかるが、8[K] 以下では非指数函数的になる

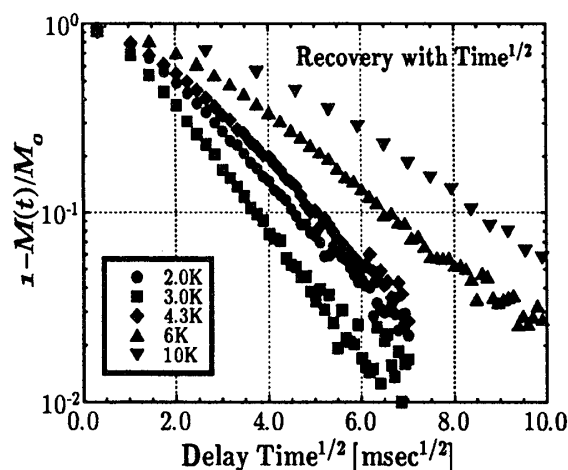


図 2: NENP (5%格子欠陥) の核磁化の回復  
初期の短い時間を除いて回復の時間発展は  $t^{1/2}$  についてよく直線にのることがわかる

る。8[K] 以上の高温領域では核磁化の回復が  $m(t) = \exp(-t/T_1)$  という関数でよく表され

ることから緩和の時定数として核磁気緩和時間  $T_1$  が定義できる。一方、8[K] 以下の低温域では  $m(t)$  は全体として非指数函数的になる。図 2 は同じ  $m(t)$  を  $t^{1/2}$  に対してプロットした結果である。核磁化の回復  $m(t)$  が 2 桁程度小さくなるまでの長い時間にわたる全体の振る舞いは、指数函数によくフィットする初期の時間を除けば、 $\exp\{(-t/\tau_1)^{1/2}\}$  という函数型でよく表現される。ここで  $\tau_1$  は定数であり通常の  $T_1$  とは異なる別の回復の時定数である。従って低温域では、初期の回復の時定数  $T_1$  と、それ以降の長い時間にわたる回復を特徴づける  $\tau_1$  の 2 つの時定数が定義できる。図 3 は、これらの 2 つの時定数の逆数、すなわ

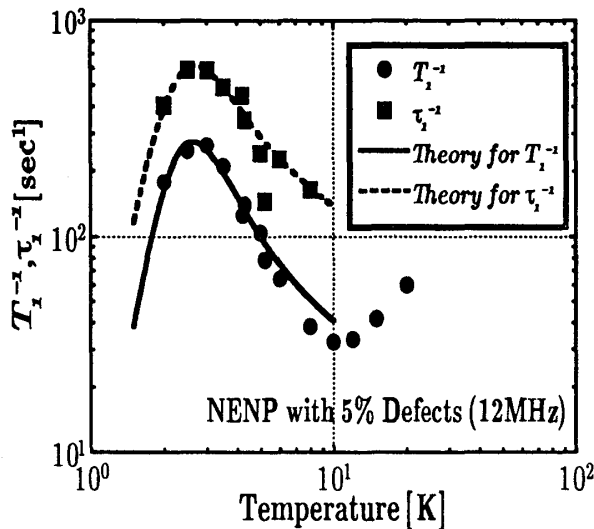


図 3: NENP (5% 格子欠陥) の核磁気緩和率  
 $T_1^{-1}$ ,  $\tau_1^{-1}$  共に 3[K] 付近に顕著な緩和率のピークを持つ

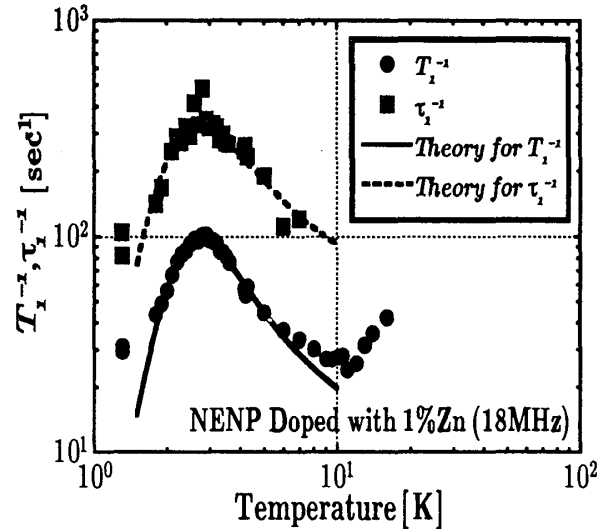


図 4: NENP (1% Zn ドープ) の核磁気緩和率  
定性的にはほぼ 5% 格子欠陥の NENP と同様の温度依存性を示す

ち緩和率の温度依存性を示したものである。Zn<sup>2+</sup>をドープした NENP と純粋な NENP についても、 $m(t)$  は同様な回復曲線を示す。図 4 と図 5 は 18MHz における測定結果から得られた 2 つの緩和率、 $T_1^{-1}$  と  $\tau_1^{-1}$  の温度依存性である。図 3、4 及び 5 から明らかなように、これら緩和率の温度依存性はいずれも定性的にはほぼ同じであり、 $T_1^{-1}$  と  $\tau_1^{-1}$  のピークは同じ温度に現れる。このことから、核磁化の回復を支配する局所磁場の揺らぎはいずれの場合についても基本的には共通であると考えられる。しかし、緩和率の大きさには顕著な試料依存性がある。更に、純粋な NENP といえども極めてわずかの格子欠陥に伴う端スピンの存在することが超低温での帯磁率の測定から分かっている。以上のような緩和率の振る舞いから、Ni<sup>2+</sup> イオンの 1 次元鎖の端に残る端スピンの核磁化の回復の熱浴になっていることが強く示唆される。なお、図 6 は純粋な NENP について的高温側まで含めた  $T_1^{-1}$  の温度依存性である [7]。図 6 で明らかなように、また図 3 と 4 にも見られるように、いずれの場合も高温域では温度の低下とともに緩和率は著しい減少を示す。これは、磁気

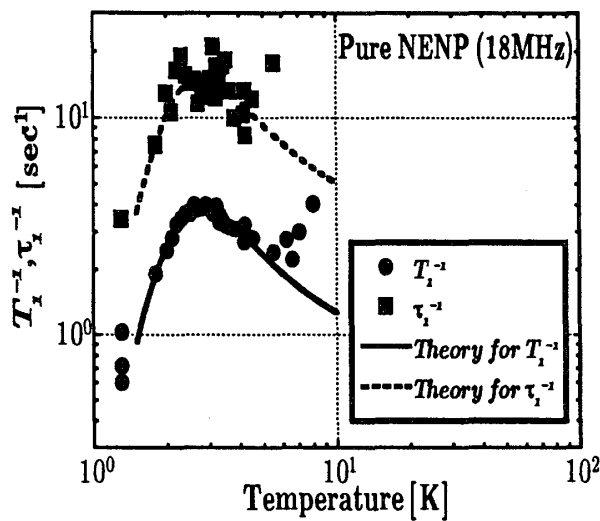


図 5: NENP (pure) の核磁気緩和率

温度依存性についてはほぼ同様な振る舞いを示すが、緩和率の絶対値は 5% 格子欠陥、および 1% Zn ドープの NENP と比較して 2 桁ほど小さいことが特徴的である

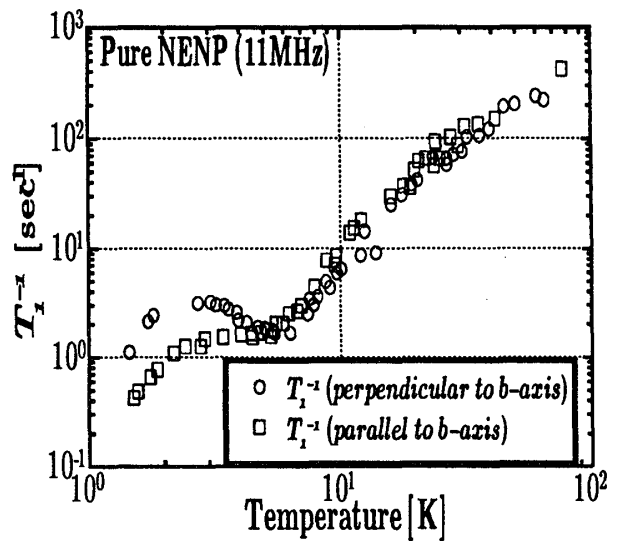


図 6: NENP (pure) の核磁気緩和率

外部磁場を 1 次元鎖 (b-軸) に垂直にかけた場合でも平行にかけた場合でも緩和率は温度変化に対し定性的に同じ振る舞いをするが、低温域でのピークは垂直の場合の方が顕著に現れる

励起 (ハルデン励起) の密度が熱的にはボーズ粒子的ふるまい、温度の低下につれて著しい減少を示すとして説明されるが、ここではこの点には触れず、低温域での結果にのみ着目する。また図 6 に示されているように、外部磁場を b-軸方向にかけた場合も、同様に低温での異常が現われる。

### 3 端スピンによる核磁気緩和の理論と解析

#### 3.1 磁性不純物を含む非磁性固体の核磁気緩和

上で述べたように、低温での核磁化の回復挙動と緩和率の異常な振る舞いは熱的な磁気励起が希薄になる低温、すなわち全体としての非磁性的性質が顕著になってくる温度域で顕在化してくる。もともとその存在を強制されている端スピンは、ハルデン励起の密度とは無関係に常に存在し続けることになる。この様な状況は、常磁性不純物を含む非磁性固体における核磁気緩和に極めて類似的であるといえる。このことから、この問題に関する理論が端スピンを含むハルデン系の緩和に対してもそのまま適用できると考える。初めに、この理論の概念を説明する [8]。

緩和のメカニズムを決める 2 つの基本的要因は、

- 核スピンと常磁性不純物との直接的な双極子相互作用
- 核スピン間の双極子相互作用を介した核スピン系のエネルギーの移動（スピン拡散）

である。ここで、不純物電子スピンの作る平均局所磁場に伴って共鳴条件がずれるために、各不純物の十分近傍の領域中の核は NMR に関与できないとともに、更にスピン拡散にも関わるできない。一般に、これらの領域を近似的に不純物の位置を中心とした球であるとして、これら 2 つの球を特徴づける除外半径と拡散障壁半径を定義する。それぞれを、 $b_0, b$  とすると、一般的には、 $b < b_0 \sim 1.4b$  の関係が成り立つ。核スピン系が飽和されると、除外半径の境界近くの核の磁化は不純物スピンとの距離が近いために双極子結合が比較的強く急速に回復するが、離れた位置にある核は周囲の複数の不純物との相対的に弱い双極子相互作用を介して緩和していく。拡散の効果が十分に小さく無視できる場合（拡散制限）、それぞれの核は周囲の複数の不純物に対して、その距離に応じた異なる緩和率を持つことになるので、これらの寄与の重ね合わせの結果、観測される核スピン系の核磁化は単純な指数函数的な回復を示さない。すなわち核スピン系のスピン温度は系にわたって一様ではなく、ある分布を持つ状態が実現する。一方、拡散の効果が支配的な場合（急速拡散）には、常に核のゼーマンエネルギーが再配分されてスピン温度が系にわたって一様に保たれ、主に除外半径の近くの核が最も近い不純物スピンとの双極子結合を通して緩和するために、系全体のスピン温度の回復を観測することになる。この場合核磁化の回復は、全時間領域にわたって指数函数的で、非指数函数的振舞いは現れない。

対応する具体的な表式は、以下のように与えられる。核磁気モーメントと非磁性固体中の不純物電子スピンの間の双極子相互作用のなかで緩和に支配的に効く摂動ハミルトニアンは、相互作用をスピン演算子で表したときの、いわゆる  $C$  項、 $D$  項で

$$\mathcal{H}' = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} S^z I^\pm \quad (1)$$

と表される。この演算子は、電子スピンの反転を伴わずに、核スピンの反転を引き起こす。不純物スピンの縦緩和時間が  $\tau_e$  で特徴づけられるとすると、時間相関関数は

$$\langle S^z(t) S^z \rangle = S^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \quad (2)$$

と表すことができ、核磁気緩和率は、この時間相関関数の核スピンのラーモア周波数  $\omega_N$  でのフーリエ成分で与えられる。従って、大きさ  $S$  の不純物電子スピンを  $j$ 、核スピンを  $\nu$  で指定し、その位置をそれぞれ  $\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_\nu$  で表すと、核スピン  $I_\nu$  の電子スピン  $S_j$  による緩和率は、 $T_1^{-1}|_{\nu j} = C/r_{\nu j}^6$  ( $\mathbf{r}_{\nu j} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_\nu$ ) と表すことができる。ここで、角度部分の平均をとって、 $C$  は

$$C = \frac{2}{5} (g\mu_B \gamma_N)^2 S(S+1) \frac{\tau_e}{1 + \omega_N^2 \tau_e^2} \quad (3)$$

と表される。核スピン  $I_\nu$  のスピン偏極を  $m_\nu(t)$  とおくと、拡散係数を  $D$  として、 $m_\nu(t)$  は次の拡散方程式にしたがう。

$$\frac{\partial m_\nu(t)}{\partial t} = D[\nabla^2 m_\nu(t)] + m_\nu(t) \sum_j T_1^{-1}|_{\nu j} \quad (4)$$

ただし、 $\sum_j$  は試料全領域の不純物スピンにわたる和を意味する。観測される平均核磁化の回復  $m(t)$  は、様々な異なった環境の核についての  $m_\nu(t)$  に対する統計平均である。 $m(t)$  の時間変化は上の方程式を適当な近似のもとで解くことにより求めることができる。

### 3.2 実験結果の解析

以上の一般論を適用し、NENP における端スピンを不純物スピンとみなすことによって本実験結果を検討する。実験で得られている緩和率は、初期の短い時間を除いて全体的に非指数函数的な  $\exp\{(-t/\tau_1)^{1/2}\}$  型の回復を示すことから拡散制限の場合が当てはまり、従って (4) で表される拡散方程式において  $D=0$  とおけばよい。 $\text{Ni}^{+2}$  イオンの 1 次元鎖の両端に現れる端スピンは、ある核から見ると 3 次的にランダムに存在することになる。ここで  $\text{Ni}^{+2}$  イオンの格子点密度  $N_0$ 、端スピンの濃度  $c_e$  を導入する。除外半径を  $b_0$  とし、(4) 式に連続体近似を適用して和を積分におきかえると、近似的に  $m(t)$  の時間変化として次のような解が得られる [9][10]。

$$m(t) \simeq \exp(-t/T_1) \quad T_1^{-1} = 4\pi N_0 c_e C / 3b_0^3 \quad (t \ll b_0^6/C) \quad (5)$$

$$m(t) \simeq \exp\{-(t/\tau_1)^{1/2}\} \quad \tau_1^{-1} = [(4/3)\pi^{3/2} N_0 c_e]^2 C \quad (t \gg b_0^6/C) \quad (6)$$

これから分かるように、初期のある時間を除いて  $m(t)$  は  $\exp\{(-t/\tau_1)^{1/2}\}$  の函数型で回復する。指数函数的振る舞いを示す初期の緩和は、 $b_0$  近傍の核の急速ではあるが有限の速さの緩和に対応する。緩和の時定数  $T_1^{-1}$  と  $\tau_1^{-1}$  の温度依存性は (3) 式で与えられる因子  $C$  で決まるので、定性的に同じでなければならないが、実験結果はまさにこのことを明らかに示している。また、緩和率のピークは  $\omega_N \tau_e = 1$  を満たす時に現れる。実験結果のピーク値  $(T_1^{-1})_{\max}$  と  $(\tau_1^{-1})_{\max}$  の値を用いると、 $c_e$  と  $b_0$  の値を見積もることができる。この計算に必要な他の数値は、 $S=1/2$ 、 $N_0=1.54 \times 10^{21} [\text{cm}^{-3}]$ 、 $g=2.2$  である。ここで、電子スピンの縦緩和時間  $\tau_e$  として次のようなエネルギー  $\Delta$  を持った活性化エネルギー型の表式を仮定する。

$$\tau_e^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/k_B T) \quad (7)$$

$\tau_e$  にこの式を用い、理論式を実験で得られた温度依存性にフィットさせることにより、 $\Delta$  と  $\tau_0$  の値を見積もることができる。それぞれの実験についてのフィッティングの結果が図中の実線と点線で示されている。また、フィッティングによって得られたパラメータの値を表 2 に示す。

表 2: パラメータの計算値

Sample	$b_0$ [m]	$c_e$	$c_{\text{eff}}$	$\Delta/k_B$ [K]
NENP(5% Defect)	$11 \times 10^{-10}$	$8.4 \times 10^{-2}$	$4.5 \times 10^{-2}$	9.2
NENP(1%Zn)	$13 \times 10^{-10}$	$8.2 \times 10^{-2}$	$4.1 \times 10^{-2}$	8.6
NENP(Pure)	$11 \times 10^{-10}$	$0.2 \times 10^{-2}$	$0.1 \times 10^{-2}$	6.8

1つの格子欠陥または不純物イオンに対して2つの端スピンの現われるので、格子欠陥または不純物濃度は、 $c_{\text{eff}}=c_e/2$ である。また、活性化エネルギー $\Delta$ の値はギャップの値  $E_g^\perp$  に近い。

#### 4 考察と議論

上でみたように、緩和率のピークは4[K] 付近の温度で $\tau_e \omega_N=1$  の条件が満たされる時に現われるが、この条件式より端スピンの縦緩和時間、すなわち  $S^z$  の相関が失われるまでの平均的な時間は $\tau_e=\omega_N^{-1} \sim 10^{-7}$ [sec] のオーダーになる。この値は、通常の非磁性固体中の常磁性不純物スピンの縦緩和時間がヘリウム温度域でおよそ [msec] のオーダーであることを考えると異常に短い。従って、端スピンのこのように短い $\tau_e$ に相当する揺動を決める、特有な要因が存在することになる。これに対してまず考えられるのが、1次元鎖を伝播する、低温で希薄になったハルデン励起の端スピンの衝突である。(7) 式において、ボルツマン因子は励起の存在確率、 $\tau_0^{-1}$ は  $S^z$  の変化の間に1つの励起が走る平均格子数である。因みに、端スピンによる ESR の信号強度は低温になるにつれて著しい増大を示すが [4][6]、このような実験結果は、温度の低下とともに熱的なハルデン励起を含まない1次元鎖の数が増大するとして説明されている [11]。すなわち、端スピンの横成分の相関がハルデン励起とのただ1回の衝突で失われることにより ESR の共鳴条件から大きくずれ、従って ESR のラーモア周期の間にハルデン励起の衝突を受けない端スピンのみが ESR 信号に寄与すると考えられる。この考えに基づけば、ハルデン励起の平均速度を  $\langle v \rangle$ 、有限鎖の長さを  $L$  とすると、ESR の信号強度を決める時間スケールは  $L/\langle v \rangle$  となる。ハルデン励起の平均速度をギャップに  $E_g^\perp$  の値を用いて表式  $\langle v \rangle = (2JS/\hbar E_g^\perp)/(2k_B T E_g^\perp)^{1/2}$  で見積もると、例えば、 $T=3$ [K] で  $\langle v \rangle \div 10^{13}$ [sec $^{-1}$ ] となるため、ここで得られた $\tau_0$ は  $L=100$  ととると、 $L/\langle v \rangle$  と比べて約2桁程大きい。一方、ESR 信号強度の温度依存性の解析からは、 $T=3$ [K] あたりの低温では、ESR 信号に寄与する有限鎖の数は1/20 程度になっていると見積もることが出来る。これを、ほとんどの有限鎖にハルデン励起が少なくとも1つは存在することに



対応するとみなすと、スピンの横成分の相関が一回の衝突で失われるのに対して、ここで得られた、NMR の緩和に有効に働く端スピンの縦緩和の相関は、平均的にみてハルデン励起との 2 桁程度の回数の衝突によって決まると解釈できる。すなわち、NMR の緩和時間の解析結果から予想される結論は、スピンの横成分がハルデン励起との衝突によってすばやく失われるのに対して、縦成分の相関は十分な回数の衝突を経て失われるというものである。この意味で、NMR の緩和時間からの情報は、ESR からの情報と相補的であるといえる。

尚、ここに示された実験結果の一部として、松村有希子氏（現旭化成マイクロシステム）が京都大学大学院人間・環境学研究科在籍中に得たものを掲載した。欠陥を含む NENP の試料は理化学研究所の萩原政幸博士から提供していただいたものである。ここで深く感謝の意を表したい。

## 参考文献

- [1] F.D.M.Haldane, Phys.Rev.Lett. **50**, 1153 (1983)
- [2] I.Affleck, T.Kennedy, E.H.Lieb and H.Tasaki, Phys.Rev.Lett. **59**, 799 (1987)
- [3] Selected papers in physics VIII, *Haldane Gap*, edited by K.Katsumata and H.Tasaki, The Physical Society of Japan の中の文献参照
- [4] M.Hagiwara, K.Katsumata, I.Affleck, B.L.Halperin and J.P.Renard, Phys.Rev.Lett. **65**, 3181 (1990)
- [5] S.H.Gralum, S.Geshwind, K.M.Lee, M.L.Kaplan and J.Michel, Phys.Rev.Lett. **67**, 1614 (1991)
- [6] M.Hagiwara and K.Katsumata, J.Phys.Soc.Jpn. **61**, 1481 (1992)
- [7] T.Goto, N.Fujiwara, T.Kohmoto and S.Maegawa, J.Phys.Soc.Jpn. **59**, 1135 (1990)
- [8] A.Abragam, *Nuclear Magnetism*, OXFORD AT THE CLARENDON PRESS, 378
- [9] W.E.Blumberg, Phys.Rev. **119**, 79 (1960)
- [10] M.R.McHenry and B.G.Silbernagel, Phys.Rev. **5B**, 2958 (1972)
- [11] P.P.Mitra, B.I.Harperin and I.Affleck, Phys.Rev.B **45**, 5299 (1992)